

# Neue Beobachtungen zur Stereoselektivität von Monoiodcarben-Additionen

Eckehard V. Dehmlow\*, Johanna Soufi, Hans-Georg Stammler<sup>[\*]</sup> und Beate Neumann<sup>[\*]</sup>

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 27. Juli 1992

**Key Words:** Iodocarbene, addition to alkenes / *endo*-Selectivity / Cyclooctadiene / Cyclooctatetraene

## New Observations Concerning the Stereoselectivity of Monoiodocarbene Additions

Contrary to our earlier claim, CHI gives *endo/exo* isomer mixtures with cyclooctene. However, only *endo*-iodo compounds **7**, **8**, **10**–**12** are obtained from COD and COT. Tricyclic

compound **7** rearranges partially to bicyclic **9**. X-ray structure determinations of **7** and **9** were performed.

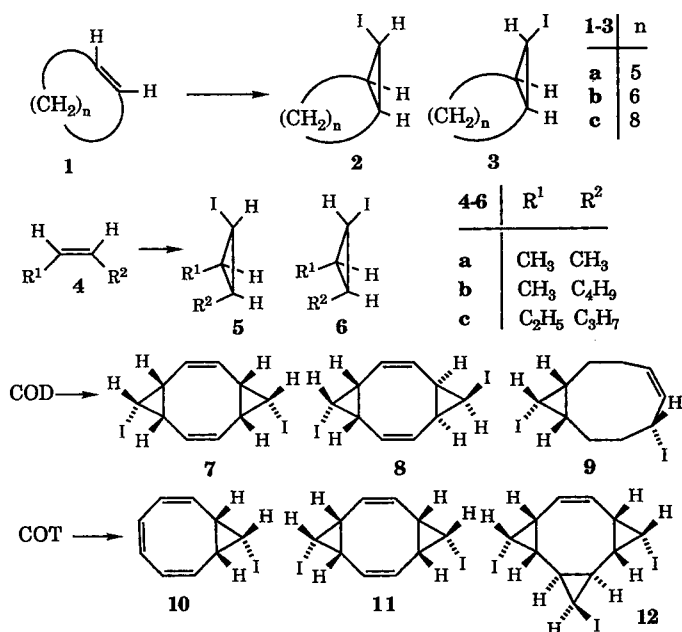
Die Chemie der Monoiodcarben-Addukte ist gegenüber der anderer Halogencarbene wegen der mangelnden Methodenvielfalt zur Erzeugung von CHI und wegen der relativen Unbeständigkeit organischer Iodverbindungen unterentwickelt<sup>[1]</sup>. Vor kurzem wurde aus unserem Laboratorium u. a. über CHI-Additionen an cyclische Alkene mittlerer Ringgröße berichtet<sup>[2]</sup>. Die zunächst gefundene hohe *endo*-Selektivität veranlaßte die hier beschriebenen überprüfenden und weiterführenden Versuche.

Bei der photolytischen Erzeugung von CHI aus Iodoform in Gegenwart von **1a**, **1b** oder **1c** hatten wir ursprünglich<sup>[2]</sup> **2a** und **3a** im Verhältnis 10:1 bzw. *ausschließlich 2b* und **2c** gefunden. Wir haben die CHI-Versuche zunächst unter Variation der Bedingungen (Konzentrationen, Zugabemodus des Iodoforms, Wattleistung der Bestrahlungsampe u. a.) und Verfeinerung der Analytik (Gaschromatographie und 300-MHz-NMR-Spektroskopie) wiederholt. Es zeigt sich, daß auch **1b** *exo*-Iodverbindung **3b**<sup>[3]</sup> liefert und daß

bei Umsetzung von **1a** und **1b** eine relativ starke Variation des 2/3-Verhältnisses von Versuch zu Versuch auftritt, ohne daß das auf einfache Weise mit den Reaktionsbedingungen zusammenhängt. Extremwerte waren: **2a/3a** 8:2 und 6:4, **2b/3b** 75:25 und 60:40. Bei **1c** konnte kein zweites Cycloaddukt aufgefunden werden. Es treten allerdings im 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des rohen Reaktionsgemisches olefinische Signale auf, die von einem Zersetzungsprozeß von **2c** oder **3c** herrühren könnten. Ein Iodalken konnte nicht rein erhalten werden. Wir erklären die Schwankungen mit der bekannten hohen Empfindlichkeit von Iodcyclopropanen (vgl. z. B. Lit.<sup>[7]</sup>). Setzt man beim Aufarbeiten der Ansätze keine Base zu, so treten oftmals beim Einengen oder bei der Destillation plötzliche Polymerisationen oder sogar Verpuffungen auf. Andererseits ist bereits bekannt, daß zumindestens **2b** und **3b** unter den Reaktionsbedingungen und beim Rühren mit Kalium-*tert*-butylat in THF nicht verändert werden und daß Monobromcarben mit **1c** ebenfalls nur ein *endo*-Addukt gibt<sup>[2]</sup>.

Ausdehnung der Versuche auf die strukturähnlichen offenkettigen Verbindungen **4b** und **4c** ergibt ebenfalls Isomerengemische, **5b/6b** 65:35 bzw. **5c/6c** 55:45. Für **5a/6a** wurde das Verhältnis 6:4 schon früher bestimmt<sup>[2]</sup>.

Bei der CHI-Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien wurde zuvor nur ein Bisaddukt (Schmp. 108–114 °C) isoliert<sup>[2]</sup>, dem auf Grund des NMR-Spektrums und in Analogie zu literaturbekannten Fällen die *endo-syn-endo*-Stereochemie **7** zugewiesen wurde. Mehrfache Säulenchromatographie liefert neben diesem Stoff (Schmp. 116 °C) zwei Isomere mit Schmp. 190 bzw. 60 °C. Die höher schmelzende Substanz hat im NMR-Spektrum sehr ähnliche Signallagen und Aufspaltungsmuster wie die Verbindung mit Schmp. 116 °C. Das Triplett für das jeweilige H-Atom am Iod-tragenden Cyclopropan-C mit *J* = 7.6 bzw. 7.8 Hz zeigt, daß es sich eindeutig um **7** und **8** handeln muß. Die endgültige Zuordnung erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse der Substanz mit Schmp. 116 °C (vgl. Abb. 1). Sie erwies sich als *endo-syn-endo*-**7**, wie ursprünglich angenommen. Der Stoff mit Schmp. 190 °C muß demnach *endo-anti-endo*-Isomer **8** sein. Für das dritte Isomer wurde — u. a. zur Bestim-



[\*] Röntgenstruktur-Analysen.

mung der relativen Stereochemie — ebenfalls eine Röntgenanalyse durchgeführt (vgl. Abb. 2). Es zeigte sich, daß  $(\pm)$ -(1 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ )-6,10-Diodbicyclo[7.1.0]non-4-en (**9**) vorliegt.

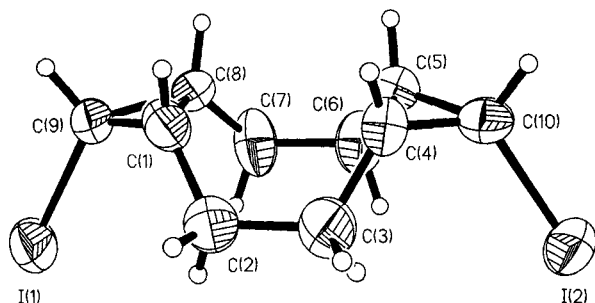


Abb. 1. Kristallstruktur von **7**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: I(1)–C(9) 212.0(8), C(1)–C(9) 143.9(15), C(1)–C(8) 149.7(14), C(1)–C(2) 151.7(18); C(2)–C(1)–C(8) 122.6(10), C(1)–C(8)–C(9) 56.9(6), C(1)–C(9)–C(8) 60.6(7), C(8)–C(1)–C(9) 62.5(7), I(1)–C(9)–C(1) 122.2(8), I(1)–C(9)–C(8) 121.8(7)

Offensichtlich ist diese Verbindung durch Isomerisierung eines primär gebildeten Biscarbenaddukts entstanden. Prinzipiell sind davon sechs Isomere möglich: *endo-anti-endo* (A = **8**), *endo-syn-endo* (B = **7**), *endo-anti-exo* (C), *endo-syn-exo* (D), *exo-anti-exo* (E) und *exo-syn-exo* (F). Nun sind in **9** beide Iodatome  $\alpha$ -ständig, die Doppelbindung hat *Z*-Konfiguration, und der verbleibende Dreiring trägt sein Iodatom *endo*-ständig. Letzter Befund scheidet E und F aus. Bei der Umlagerung jeweils des einen Dreirings von A oder D bleiben die Iodatome auf unterschiedlichen Seiten ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) des Moleküls, so daß diese Isomere auch nicht in Frage kommen. Anwendung der Woodward-Hoffmann-De Puy-Regeln<sup>[4]</sup> auf die verbleibenden Verbindungen B und C schließlich ergibt, daß nur B = **7** ein (*Z*)-Alken liefern kann. Nach dieser Betrachtung muß also **9** aus **7** entstanden sein. Somit gibt es in diesem Falle keine Hinweise darauf, daß andere als *endo*-Iod-Isomere primär entstanden sind.

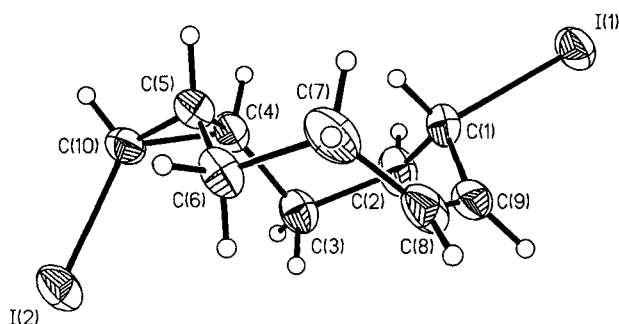


Abb. 2. Kristallstruktur von **9**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: I(1)–C(1) 220.2(5), C(1)–C(9) 149.6(8), C(8)–C(9) 130.8(8), C(5)–C(6) 151.5(8), C(5)–C(10) 150.2(7), I(2)–C(10) 211.4(5); I(1)–C(1)–C(2) 109.8(3), I(1)–C(1)–C(9) 108.7(3), I(2)–C(10)–C(4) 122.2(4), C(5)–C(4)–C(10) 59.7(3), C(4)–C(5)–C(10) 60.2(3), C(4)–C(10)–C(5) 60.1(3)

Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **7** und **9** liegen im Rahmen des Normalen<sup>[5]</sup> (vgl. auch Tab. 1, 2).

Cyclooctatetraen (COT) ist ebenfalls ein relativ starres Molekül. Man erhält bei der Umsetzung mit CHI das Monoaddukt **10** neben dem Bisaddukt **11**. Die erste Verbindung fällt bei der Chromatographie im Gemisch mit COT und Iodoform an und konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden, weil sie sehr labil ist. **10** und **11** sind auf Grund der Kopplungen im <sup>1</sup>H-NMR wieder *endo*-Produkte. Bei **11** ist aus sterischen Gründen nur das *endo-syn-endo*-Isomer existenzfähig. Setzt man **11** erneut mit Iodcarben um, so erhält man in geringer Ausbeute das Triscarbenaddukt **12**. Auch hier ist nur die gezeigte Stereochemie möglich. Die NMR-Spektren von **10**–**12** sind denen der bereits bekannten analogen Bromverbindungen sehr ähnlich<sup>[6]</sup>. Erneute längere Photolyse des reinen **11** liefert — wie zu erwarten — Naphthalin.

Insgesamt zeigt sich also, daß bestimmte Systeme in der Tat ausschließlich die vermutlich thermodynamisch weniger stabilen *endo*-Iodcarben-Addukte liefern. *syn*- bzw. *endo*-Selektivitäten großer Halogensubstituenten werden bei anderen Halogen-carbenen mit einer anziehenden Wechselwirkung des hereinkommenden polarisierbaren Halogenrestes mit den benachbarten C–H-Bindungen qualitativ erklärt<sup>[1]</sup>. Wir beabsichtigen, die Selektivität an weiteren sterisch anspruchsvollen Alkenen, insbesondere Bicyclen, zu testen.

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. E. V. D. dankt Prof. P. Jutzi für die Ermöglichung der Röntgenstrukturanalysen.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker AM 300, CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel und TMS als Standard. — Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Siedepunkte der Kugelrohrdestillationen beziehen sich auf die Luftbadtemperatur. — GC: Carlo-Erba-Fractovap 4200, 3-m-OV 17-Säule. — Photolysen: Tauchlampe, Quecksilber-Hochdruckstrahler mit CdI<sub>2</sub>-Zusatz, TQ 718 Z3 der Fa. Heraeus mit bis zu 700 W Eingangsleistung.

Allgemeine Vorschrift für die Iodcarben-Additionen: Eine Lösung von 50 mmol Alken in 600 ml Dichlormethan sowie 31.5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in 200 ml Wasser werden in eine Photolyseapparatur mit der angegebenen Tauchlampe gebracht und bei 8–10 °C intensiv gerührt. Innerhalb von 3 h werden 50 mmol (im Falle von Dienen 100 mmol) fein zerstoßenes Iodoform in kleinen Anteilen zugegeben, wobei die Zugabe so reguliert wird, daß CHI<sub>3</sub> immer bei Entfärbung nachdosiert wird. Anschließend wird noch 15 min weiterbestrahlt, dann aufgearbeitet: Die Phasen werden getrennt, die wäßrige wird mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachgewaschen und die vereinigte organische Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man setzt 500 mg festes Natriummethanolat zu und entfernt unumgesetztes Alken und Dichlormethan i. Vak. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel oder durch Kugelrohrdestillation gereinigt und gegebenenfalls kristallisiert.

*endo/exo*-8-Iodbicyclo[5.1.0]octan (**2a/3a**): Nach der allgemeinen Vorschrift aus **1a**; Sdp. 55–60 °C/10 Torr (Kugelrohr). 10–20% Ausb. — Zusammensetzung laut GC und 300-MHz-<sup>1</sup>H-NMR zwischen 8:2 und 6:4. Charakteristisch sind für **2a**  $\delta$  3.07 (t, *J* = 7.6 Hz) und für **3a** 2.12 (t, *J* = 3.9).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>I (236.1) Ber. C 40.70 H 5.55 Gef. C 40.65 H 5.41

*endo/exo*-9-Iodbicyclo[6.1.0]nonan (**2b/3b**): Aus **1b**; Sdp. 75–77 °C/0.7 Torr (Kugelrohr). Ausb. bei verschiedenen Ansätzen

9–53%. — Zusammensetzung laut GC und 300 MHz-NMR zwischen 75:25 und 60:40. Charakteristisch sind für **2b**  $\delta$  2.92 (t,  $J$  = 7.8 Hz) und für **3b** 1.83 (t,  $J$  = 4.0).

$C_9H_{11}I$  (250.1) Ber. C 43.22 H 6.05 Gef. C 43.70 H 5.95

*endo-11-Iodobicyclo[8.1.0]undecan (2c)*: Aus **1c**; Sdp. 77°C/0.05 Torr (Kugelrohr). Ausb. 25%. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  2.93 (t, 1H,  $J$  = 7.8), 2.45–0.8 (m, 18H). Minimale Absorption im Bereich  $\delta$  1.7–1.9 (wo das t für **3c** läge).

$C_{11}H_{19}I$  (278.2) Ber. C 47.50 H 6.88 Gef. C 47.32 H 6.67

*syn/anti-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  und 1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\beta$ )-1-Butyl-2-iod-3-methylcyclopropan (5b/6b)*: Aus **4b**, Sdp. 55–60°C/12 Torr (Kugelrohr); 48% Ausb., Isomerenverhältnis 65:35 nach NMR. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  2.93 (t,  $J$  = 7.7 Hz, von **5b**), 1.81 (t,  $J$  = 4.1, von **6b**), 1.5–0.7 (m).

$C_8H_{13}I$  (238.1) Ber. C 40.35 H 6.35 Gef. C 40.20 H 5.79

*syn/anti-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$  und 1 $\beta$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-1-Ethyl-2-iod-2-propylcyclopropan (5c/6c)*: Aus **4c**, Sdp. 56–61°C/11 Torr (Kugelrohr); 20% Ausb., sehr zersetzliches Gemisch; Isomerenverhältnis 55:45 nach NMR. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  2.90 (t,  $J$  = 7.7 Hz, von **5c**), 1.84 (t,  $J$  = 4.2, von **6c**), 1.5–0.7 (m).

$C_8H_{13}I$  (238.1) Ber. C 40.35 H 6.35 Gef. C 40.52 H 6.01

*endo-syn-endo-(1 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ )-5,10-Diiodbicyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]-decan (7)*: Aus COD. Bei der Kugelrohrdestillation des rohen Reaktionsgemisches geht zunächst bei 60–100°C/12 Torr eine Mischfraktion über, die im wesentlichen das bekannte 2-*endo*-Monoaddukt enthält. Die anschließende Ölpumpen-Vakuumdestillation bei ca. 80–130°C/0.1 Torr ergibt ein gelbbraunes Öl, das durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel mit Petrolether (50–70°C) weiter aufgetrennt wird. Farblose Kristalle, Schmp. 116°C, 5% Ausb. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  3.09 (t, 2H,  $J$  = 7.8 Hz), 2.02 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.00 (sehr breites s, 4H).

$C_{10}H_{14}I_2$  (388.0) Ber. C 30.95 H 3.64 Gef. C 31.20 H 3.80

*endo-anti-endo-(1 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,10 $\beta$ )-5,10-Diiodbicyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]-decan (8)*, als spätere Fraktion der o. a. Chromatographie, farblose Kristalle, Schmp. 190°C, 1.7% Ausb. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  2.94 (t, 2H,  $J$  = 7.6), 2.04 (m, 4H), 1.29 (m, 4H), 0.91 (sehr breites s, 4H).

$C_{10}H_{14}I_2$  (388.0) Ber. C 30.95 H 3.64 Gef. C 31.01 H 3.78

( $\pm$ )-(*1 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ )-6,10-Diiodbicyclo[7.1.0]non-4-en (9)*, aus einer weiteren Fraktion der o. a. Chromatographie, erst nach Wochen kristallin erhalten, Schmp. 60°C, 1.5% Ausb. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  5.75–5.5 (m, 2H), 5.35–5.2 (m, 1H), 2.84 (t, 1H,  $J$  = 7.8 Hz), 2.45–1.95 (m, 6H), 1.15–0.95 (m, 3H), 0.8–0.75 (m, 1H).

$C_{10}H_{14}I_2$  (388.0) Ber. C 30.95 H 3.64 Gef. C 31.20 H 3.64

*endo-9-Iodobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (10)*: Aus COT. Bei der Kugelrohrdestillation (Sdp. 40°C/0.1 Torr) wurde eine zersetzliche Fraktion erhalten ( $\approx$  5%), die nicht zur Analyse gebracht werden konnte. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  6.06 (verbreitertes d, 2H,  $J$  = 11.7 Hz), 5.85 (verbreitertes s, 2H), 5.66 (d mit weiterer kleiner Aufspaltung, 2H), 3.10 (t, 1H,  $J$  = 7.9), 1.82 (d, 2H,  $J$  = 7.9).

*endo,syn,endo-(1 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,9 $\beta$ ,10 $\alpha$ )-5,10-Diiodbicyclo[7.1.0.0<sup>4,6</sup>]-deca-2,7-dien (11)*: Durch Chromatographie des Destillationsrückstandes an Kieselgel mit Petrolether (50–70°C) und Kristallisation; 4% Reinausb., Schmp. 160–163°C (Zers.). —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  5.33 (s, 4H), 3.17 (t, 2H,  $J$  = 7.6 Hz), 2.07 (d, 4H).

$C_{10}H_{10}I_2$  (384.0) Ber. C 31.27 H 2.65 Gef. C 31.60 H 2.94

(*1 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,10 $\beta$ ,11 $\alpha$ )-5,8,11-Triiodtetracyclo[8.1.0.0<sup>4,6</sup>.0<sup>1,10</sup>]undec-2-en (12)*: Aus **11** durch erneute Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift; anschließend chromatographisch abgetrennt und kristallisiert. Zers.-P. ab 150°C, ca. 2% Reinausb. —

$^1H$ -NMR:  $\delta$  5.54 (s, 2H), 3.33 (t, 2H,  $J$  = 7.7 Hz), 3.31 (t, 1H,  $J$  = 8.0), 1.79 (t, 2H,  $J$  = 8.0), 1.3–1.2 (m, 2H), 0.9–0.8 (m, 2H).

$C_{11}H_{11}I_3$  (523.9) Ber. C 25.22 H 2.12 Gef. C 25.23 H 2.17

**Röntgenstrukturanalysen**: Mit Vierkreisdiffraktometer Siemens P2<sub>1</sub>; Strahlung Mo-K $\alpha$ ;  $\lambda$  = 71.073 pm; Graphitmonochromator; Meßmethode:  $\omega$ -scan; Programm: SHELXTL-PLUS (VMS); Strukturlösung: Direkte Methoden; Full-matrix-Verfeinerung; alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffatome [außer an C(8) und C(9) bei **9**] an berechneten Positionen mit fixem  $U_{eq}$  = 80 pm<sup>2</sup>  $\times$  10<sup>-1</sup>.

**7**: Formel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>, Molmasse 388.032; Kristallgröße 0.15  $\times$  0.3  $\times$  0.5 mm; Gitterkonstanten  $a$  = 1087.9(3),  $b$  = 1077.3(3),  $c$  = 1072.9(2) pm,  $\beta$  = 113.95(2)°;  $V$  = 1149.0(4)  $\cdot$  10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $Z$  = 4;  $d_{ber}$  = 2.248 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  = 5.382 mm<sup>-1</sup>;  $F(000)$  720;  $T$  = 293 K; Meßbereich 3°  $\leq$  2 $\Theta$   $\leq$  60°; Zahl der gemessenen Reflexe 3704 ( $\pm$   $h$ ;  $-k$ ;  $-l$ ), davon 3365 unabhängige mit  $F \geq 4\sigma(F)$ ; Anzahl der verfeinerten Parameter 109; Reflex-Parameter-Verhältnis 15.5:1;  $R$  = 0.057;  $R_w$  = 0.048;  $w^{-1}$  =  $\sigma^2(F_o)$ ; max. Restelektronendichte 1.24  $\cdot$  10<sup>-6</sup> e/pm<sup>3</sup> and I.

**9**: Formel, Molmasse wie **7**; Kristallgröße 0.15  $\times$  0.3  $\times$  0.3 mm; Gitterkonstanten  $a$  = 755.4(5),  $b$  = 886.2(2),  $c$  = 1748.9(9) pm,  $\beta$  = 93.03(5)°;  $V$  = 1169.1(11)  $\cdot$  10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c;  $Z$  = 4;  $d_{ber}$  = 2.205 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  = 5.277 mm<sup>-1</sup>;  $F(000)$  720;  $T$  = 173 K; Meßbereich 3°  $\leq$  2 $\Theta$   $\leq$  55°; Zahl der gemessenen Reflexe 3092 ( $+$   $h$ ;  $+$   $k$ ;  $\pm$   $l$ ), davon 2704 unabhängige mit  $F \geq 5\sigma(F)$ ; Positionen der H-Atome an C(8) und C(9) mit fixem  $U_{eq}$  = 80 pm<sup>2</sup>  $\cdot$  10<sup>-1</sup> verfeinert; Anzahl der verfeinerten Parameter 115; Reflex-Parameter-Verhältnis 17.4:1;  $R$  = 0.031;  $R_w$  = 0.028;  $w^{-1}$  =  $\sigma^2(F_o)$ ; max. Restelektronendichte 0.63  $\times$  10<sup>-6</sup> e/pm<sup>3</sup>.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\cdot$  10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>  $\cdot$  10<sup>-1</sup>] für **7**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
I(1)	6844(1)	-904(1)	9303(1)	68(1)
I(2)	-598(1)	-1318(1)	7571(1)	72(1)
C(1)	4333(10)	-2221(10)	7101(10)	49(5)
C(2)	3932(10)	-2697(12)	8213(10)	68(6)
C(3)	2450(10)	-2757(11)	7910(10)	60(5)
C(4)	1487(9)	-2481(11)	6481(10)	50(5)
C(5)	1280(10)	-1155(9)	5964(10)	47(4)
C(6)	2007(10)	-104(11)	6862(11)	62(6)
C(7)	3517(10)	12(10)	7205(12)	66(6)
C(8)	4109(9)	-905(9)	6612(9)	43(4)
C(9)	5502(9)	-1475(10)	7326(9)	47(4)
C(10)	192(11)	-1840(10)	6130(10)	53(5)

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot$  10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>  $\cdot$  10<sup>-1</sup>] für **9**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
I(1)	12571(1)	1266(1)	93(1)	41(1)
I(2)	6196(1)	2264(1)	3440(1)	42(1)
C(1)	10689(6)	1972(6)	944(3)	30(2)
C(2)	11307(7)	1395(7)	1733(3)	39(2)
C(3)	9849(6)	1667(7)	2312(3)	33(2)
C(4)	8199(6)	808(6)	2062(3)	30(2)
C(5)	6583(7)	1525(6)	1669(3)	33(2)
C(6)	6378(7)	3190(6)	1490(3)	34(2)
C(7)	7156(7)	3651(7)	714(3)	42(2)
C(8)	8959(9)	4351(7)	816(3)	38(2)
C(9)	10480(8)	3649(6)	903(3)	34(2)
C(10)	6482(7)	896(6)	2463(3)	36(2)

- <sup>[1]</sup> E. V. Dehmlow in: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E9b/Tl. 2 (Hrsg.: M. Regitz), G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, S. 1461–1627.
- <sup>[2]</sup> E. V. Dehmlow, J. Stütten, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 43, 6105.
- <sup>[3]</sup> Das Isomer **3b** ist in der Dissertation J. Stütten, Universität Bielefeld, 1991 (vgl. Lit.<sup>[2]</sup>), ganz offensichtlich wegen Verwendung nur von 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Verzicht auf geeignete GC-Säulen übersehen worden.
- <sup>[4]</sup> C. H. DePuy, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 33.
- <sup>[5]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56631, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[6]</sup> E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 181.
- <sup>[7]</sup> R. Mathias, P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 132.

[296/92]